



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C07C 213/08, 219/08</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/43347</b>
			(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00123 (22) Date de dépôt international: 20 janvier 2000 (20.01.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/00642                      21 janvier 1999 (21.01.99)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHÉM, S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RIONDEL, Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). HERBST, Gilles [FR/FR]; 24, rue Saint-Laurent, F-57350 Spicheren (FR). ESCH, Marc [FR/FR]; 23, rue Goethe, F-57800 Freyming-Merlebach (FR). (74) Mandataire: RIEUX, Michel; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: METHOD FOR MAKING AQUEOUS SOLUTIONS OF UNSATURATED QUATERNARY AMMONIUM SALTS (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS INSATURES D'AMMONIUM QUATERNAIRE			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad , \quad \text{Cl}^- \quad (I)$			
$\text{R} - \text{Cl} \quad (II)$			
(57) Abstract  The invention concerns a method for making aqueous solutions of unsaturated quaternary ammonium salts of formula (I) by reacting, in the presence of water, N,N-dimethylaminoethyl acrylate with a quaternizing agent of formula (II): R - Cl, said method is characterised in that it consists in:(a) in a closed reactor containing 5 to 60 wt. % of N,N-dimethylaminoethyl acrylate required for the reaction and which has been pressurised with air or depleted air at 0,5 to 3 bars, carrying out the reaction by continuously introducing, at a temperature ranging between 35 to 65 °C, the quaternizing agent (II), and water, and finally the remaining N,N-dimethylaminoethyl acrylate, until the desired concentration of salt (I) in the water is reached, the water being introduced only when 0 - 20 wt. % of the amount required for the quaternizing agent (II) reaction has been added; the introduction of the remaining N,N-dimethylaminoethyl acrylate starting only when 20 - 80 wt. % required for the quaternizing agent (II) reaction has been added; and the pressure at the end of the reaction capable of reaching 9 bars; then (b) in depressurising while maintaining the oxygen content constant by simultaneous introduction of air and, after returning to atmospheric pressure, eliminating the residual quaternizing agent. In formule (I) and (II), R = methyl or benzyl.			
(57) Abrégé  Ce procédé de fabrication de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire de formule (I) par réaction, en présence d'eau, de l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (ADAME) avec un agent quaternisant de formule (II): R - Cl, est caractérisé par le fait que (a) dans un réacteur fermé qui contient 5 - 60 % de la quantité pondérale de l'ADAME nécessaire à la réaction et qui a été pressurisé par de l'air ou de l'air appauvri à 0,5 à 3 bars, on conduit la réaction en introduisant en continu, à la température de 35 à 65 °C, d'une part, l'agent quaternisant (II) et, d'autre part, l'eau, et enfin, l'ADAME restant, jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau, le démarrage de l'introduction de l'eau commençant lorsque l'on a ajouté 0-30% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II); le démarrage de l'introduction de l'ADAME restant commençant lorsque l'on a ajouté 20-80 % de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II); et la pression enfin de réaction pouvant atteindre 9 bars; puis (b) on dépressurise le réacteur tout en maintenant la teneur constante en oxygène par introduction simultanée d'air et, après retour à la pression atmosphérique, on élimine l'agent quaternisant résiduaire. Dans les formules (I) et (II), R = méthyle ou benzyle.			

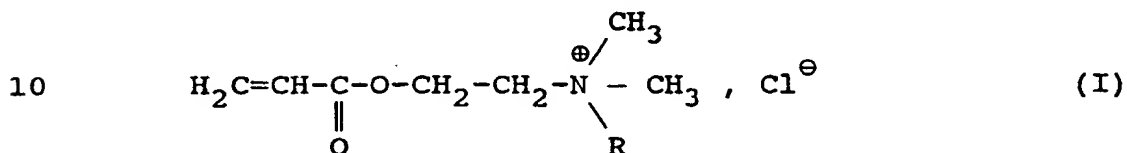
# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

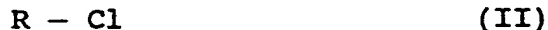
AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS  
INSATURÉS D'AMMONIUM QUATERNAIRE

La présente invention porte sur la fabrication de  
5 solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire  
(ci-après dénommés sels quaternaires), répondant à la  
formule (I) suivante :



dans laquelle R représente méthyle ou benzyle,  
par réaction, en présence d'eau, de l'acrylate de N,N-  
15 diméthylaminoéthyle (ADAME) avec un agent quaternisant de  
formule (II) :



dans laquelle R est tel que défini ci-dessus.

On utilise des solutions aqueuses de sels  
20 quaternaires (I) pour préparer des polymères destinés à  
servir de flocculants cationiques dans le traitement des  
eaux.

Le brevet européen EP-B-250 325 décrit un procédé  
de préparation de solutions aqueuse de sels quaternaires  
25 dont ceux de formule (I), procédé selon lequel, en présence  
d'au moins un inhibiteur de polymérisation :

- dans une première étape (a), on fait réagir l'ADAME  
avec 5 à 20% en poids de la quantité pondérale  
nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant, ou,  
30 suivant une variante (a'), avec 5 à 20% en poids, par  
rapport au poids de l'ADAME, d'une solution aqueuse de  
sels quaternaires, laquelle comprend de 50 à 85% en  
poids de sels quaternaires ; et
- dans une deuxième étape (b), on ajoute en continu l'eau  
35 et l'agent quaternisant jusqu'à l'obtention de la

concentration souhaitée de sels quaternaires dans l'eau.

Pendant les étapes (a) et (b), on maintient la température à une valeur comprise entre 30 et 60°C. De plus, pendant les étapes (a) et (b) et en particulier à l'approche de la fin de la réaction, on maintient dans le milieu réactionnel un courant de gaz oxygéné tel que le rapport en volume (ou débit volumétrique) de gaz total à la sortie du réacteur sur le volume (ou débit volumétrique) d'oxygène introduit à l'entrée de ce même réacteur est inférieur à 100.

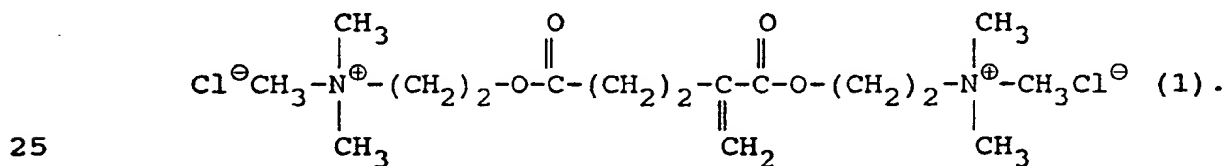
Ce procédé permet de préparer des solutions aqueuses de sels quaternaires qui ont une stabilité à température ambiante supérieure à un an. Toutefois, on constate, dans ces solutions, une teneur particulièrement élevée d'impuretés, en particulier de  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{OH}$  et d'ADAME. En outre, ce procédé nécessite des  
 temps de réaction relativement longs, ce qui représente un inconvénient économique évident.

Dans la demande internationale WO 89/07 588, a alors été proposé un procédé destiné à réduire la formation des impuretés lors de la réaction de quaternisation. Conformément à ce procédé, la réaction est effectuée à une température comprise entre 10 et 80°C, et

- (a) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie de l'agent quaternisant nécessaire à la réaction, cet agent étant à l'état liquide dans les conditions de la réaction,
- (b) ensuite, on ajoute l'ADAME, et
- (c) dès que 0 à 30% de la stoechiométrie de l'ADAME ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant, le reste d'ADAME et l'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels quaternaires,

(d) et, dans le cas où l'agent quaternisant est introduit à l'état gazeux à la température de réaction, la réaction est effectuée en présence d'oxygène et on impose une pression de manière que l'agent quaternisant soit liquide à la température de réaction, et, en fin de réaction, on diminue progressivement la pression jusqu'à la pression atmosphérique et simultanément on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100.

Le procédé ci-dessus selon WO 89/07 588 apporte des améliorations notables au procédé selon EP-B-250 325. Cependant, il est apparu que la pureté avec laquelle on obtient les sels quaternaires est encore insuffisante. Ainsi, au cours de la réaction de l'ADAME avec  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en milieu aqueux, conduisant au sel désigné également dans ce qui suit par l'abréviation ADAMQUAT MC, il se forme, comme impuretés, outre l'acide acrylique (AA) formé par hydrolyse de l'ADAME, le dimère de l'ADAMQUAT MC, représenté par la formule (1) :



Grâce à une série de tests de réactivité en polymérisation, il a pu être démontré que ces impuretés affectaient la qualité des polymères cationiques dérivés de l'ADAMQUAT.

La Société déposante a donc recherché des conditions opératoires de préparation de solutions aqueuses du sel de formule (I), qui soient capables de minimiser les impuretés précitées, de façon à proposer un sel (I) en solution aqueuse de très haute qualité analytique.

Ce nouveau procédé, qui fait donc l'objet de la présente invention, est caractérisé par le fait que :

- (a) dans un réacteur fermé qui contient 5 - 60% de la quantité pondérale de l'ADAME nécessaire à la réaction et qui a été pressurisé par de l'air ou de l'air appauvri à 0,5 à 3 bars, on conduit la réaction en introduisant en continu, à la température de 35 à 65°C, en particulier de 40 à 60°C, d'une part, l'agent quaternisant (II) et, d'autre part, l'eau, et enfin, l'ADAME restant, jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau,
- le démarrage de l'introduction de l'eau commençant lorsque l'on a ajouté 0 - 30%, en particulier 10 - 20%, de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ;
  - le démarrage de l'introduction de l'ADAME restant commençant lorsque l'on a ajouté 20 - 80%, en particulier 30 - 70%, de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ; et
  - la pression en fin de réaction pouvant atteindre 9 bars, en particulier 4 à 7 bars ; puis
- (e) on dépressurise le réacteur tout en maintenant la teneur constante en oxygène par introduction simultanée d'air, et après retour à la pression atmosphérique, on élimine l'agent quaternisant résiduaire, par exemple par strippage à l'air.

Conformément à d'autres caractéristiques particulières du procédé selon l'invention :

- on introduit l'agent quaternisant pendant un laps de temps de 1 - 7 heures, l'eau pendant un laps de temps de 1 - 8 heures, et l'ADAME restant pendant un laps de temps de 2 - 8 heures ;
- on conduit la réaction avec un rapport molaire de l'agent quaternisant à l'ADAME de 1 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05 ;
- on conduit la réaction avec un rapport moyen de débit eau / agent quaternisant de 0,2 - 1,5, en particulier

de 0,4 - 1, un rapport moyen de débit ADAME restant / agent quaternisant de 2,5 - 5, en particulier de 3 - 4, et un rapport moyen de débit eau / ADAME restant de 0,2 - 1,2, en particulier de 0,3 - 0,9.

5 Le procédé selon l'invention permet notamment de préparer des solutions aqueuses ayant une concentration en sels quaternaires (I) de 50 à 85% en poids, et contenant des quantités très faibles d'impuretés, comme illustré dans le Tableau 1 ci-après.

10 Par ailleurs, le procédé selon la présente invention peut être conduit en présence d'au moins un stabilisant, lequel peut être choisi parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol, la  
15 phénothiazine, et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 20 à 2000 ppm, de préférence de 100 à 1200 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

On peut ajouter en outre au milieu réactionnel au  
20 moins un agent séquestrant pour métaux, choisi notamment parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine  
25 triacétique, la teneur en agent(s) séquestrant(s) étant notamment de 1 à 100 ppm, de préférence de 5 à 30 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

D'une manière générale, les agents séquestrants sont ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse, car ils  
30 sont généralement disponibles sous cette forme. Ainsi, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique commercialisé sous la dénomination VERSENEX 80 se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 40% en poids environ.

35 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Des ces

exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 :

5 Dans un réacteur en verre de 1 l, à double enveloppe, spécialement conçu pour tenir la pression, équipé d'une sonde de température, d'un agitateur spécifique gaz liquide (turbine avec axe creux), d'une soupape tarée à 10 bars, d'un disque d'explosion et de cannes plongeantes  
10 pour l'introduction des différents réactifs, on a chargé 200 g d'ADAME (soit 46,6% de la totalité de l'ADAME). Le réacteur a été fermé, puis pressurisé avec 1 bar d'air appauvri. L'agitation et le chauffage ont été mis en service.

15 Dès que la température a atteint 40°C (température de procédé = 47°C), on a commencé à introduire  $\text{CH}_3\text{Cl}$  à un débit de 70 g/h. Lorsque 35 g de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ont été introduits, on a démarré l'introduction d'eau à un débit de 28,6 g/h. Après 1 h de réaction, le débit de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  a été ramené à  
20 20,9 g/h. L'introduction du reste de l'ADAME (soit 229 g) a débuté après 1,5 h de réaction à un débit de 76,3 g/h. En fin de réaction, le réacteur a été ramené à la pression atmosphérique en utilisant le protocole suivant :

- dégazage du  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en excès pendant 30 minutes avec  
25 introduction simultanée d'air dans la charge (débit : 3 Nl/h) ;
- retour progressif à la pression atmosphérique, et les traces de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , éliminées par stripping à l'air (débit : 5 Nl/h) pendant 30 minutes.

30 Le réacteur a ensuite été mis en refroidissement, puis vidangé. On a récupéré 710 g d'ADAMQUAT MC 80, lequel a été analysé en chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour déterminer les teneurs en AA et en composé (1). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

35 Les durées des différentes phases de la réaction étaient les suivantes :



7

- introduction  $\text{CH}_3\text{Cl}$  : 5,25 h
- introduction  $\text{H}_2\text{O}$  : 5 h
- introduction ADAME : 3 h
- dégazage : 0,5 h
- 5 - stripping : 0,5 h

soit une durée totale d'environ 6,75 h.

Les rapports de débit utilisés étaient :

- $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{Cl}$  : 0,41 pendant la première heure, puis  
1,37 pendant le reste de la réaction ;
- 10 -  $\text{H}_2\text{O}/\text{ADAME}$  : 0,37
- $\text{ADAME}/\text{CH}_3\text{Cl}$  : 3,64.

EXEMPLE 2 :

On a procédé comme à l'Exemple 1 excepté que l'on a augmenté le débit de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

- 15 Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1.

Tableau 1

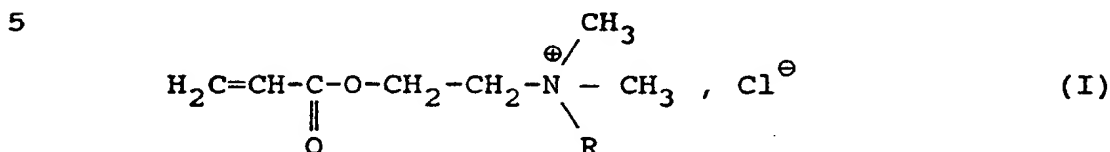
$[\text{CH}_3\text{Cl}]/[\text{ADAME}] = 1,05$  ;  $T = 47^\circ\text{C}$  ; Pression maximale : 6 bars ; ADAME : 429 g (3 moles) ;  
 $\text{CH}_3\text{Cl} = 15 \text{ g}$  (3,15 moles)

Exemple	Masse du brut réactionnel (g)	Durée d'introduction de $\text{CH}_3\text{Cl}$ (h)	$\text{H}_2\text{O}/\text{ADAME}$	$\text{ADAME}/\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{Cl}$	Analyse HPLC (ppm)		
						AA	Dimère de l'ADAMQUAT MC de formule (1)*	QUATS (%)
1	710	5,25	0,37	3,65	0,4 puis 1,37	426	407	81
2	724	4	"	"	"	418	277	82,8

\* Teneur en dimère de l'ADAMQUAT MC de formule (1), exprimée arbitrairement en AA

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire répondant à la formule (I) suivante :



10 dans laquelle R représente un radical méthyle ou benzyle, par réaction, en présence d'eau, de l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (ADAME) avec un agent quaternisant de formule (II) :



15 dans laquelle R est tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que :

- (a) dans un réacteur fermé qui contient 5 - 60% de la quantité pondérale de l'ADAME nécessaire à la réaction et qui a été pressurisé par de l'air ou de l'air appauvri à 0,5 à 3 bars, on conduit la réaction en
- 20 introduisant en continu, à la température de 35 à 65°C, d'une part, l'agent quaternisant (II) et, d'autre part, l'eau, et enfin, l'ADAME restant, jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau,
- 25
- le démarrage de l'introduction de l'eau commençant lorsque l'on a ajouté 0 - 30% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ;
  - le démarrage de l'introduction de l'ADAME restant commençant lorsque l'on a ajouté 20 - 80% de la
- 30
- quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ; et
  - la pression en fin de réaction pouvant atteindre 9 bars ; puis

(b) on dépressurise le réacteur tout en maintenant la teneur constante en oxygène par introduction simultanée d'air et, après retour à la pression atmosphérique, on élimine l'agent quaternisant résiduaire.

5           2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on conduit la réaction à une température de 40 à 60°C.

          3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on conduit la réaction avec une  
10 pression qui, en fin de réaction, atteint 4 à 7 bars.

          4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on démarre l'introduction de l'eau lorsque l'on a ajouté 10 - 20% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant  
15 (II).

          5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on démarre l'introduction de l'ADAME restant lorsque l'on a ajouté 30 - 70% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent  
20 quaternisant (II).

          6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent quaternisant pendant un laps de temps de 1 - 7 heures, l'eau pendant un laps de temps de 1 - 8 heures, et l'ADAME restant  
25 pendant un laps de temps de 2 - 8 heures.

          7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire de l'agent quaternisant à l'ADAME de 1 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05.

30           8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport moyen de débit eau / agent quaternisant de 0,2 - 1,5 ; un rapport moyen de débit ADAME restant / agent quaternisant de 2,5 - 5 ; et un rapport moyen de débit eau /  
35 ADAME restant de 0,2 - 1,2.

          9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse

ayant une concentration en sel quaternaire (I) de 50 à 85% en poids.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence d'au moins un stabilisant, choisi notamment parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol, la phénothiazine, et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 20 à 2000 ppm, de préférence de 100 à 1200 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il est conduit en outre en présence d'au moins un agent séquestrant pour métaux, choisi notamment parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique, la teneur en agent(s) séquestrant(s) étant notamment de 1 à 100 ppm, de préférence de 5 à 30 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on élimine l'agent quaternisant résiduaire par strippage à l'air.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/00/00123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C213/08 C07C219/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 250 325 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 23 December 1987 (1987-12-23) cited in the application claims	1
A	W0 89 07588 A (NORSOLOR SA) 24 August 1989 (1989-08-24) cited in the application claims	1
A	EP 0 329 512 A (NORSOLOR SA) 23 August 1989 (1989-08-23) claims	1
A	EP 0 818 437 A (ATOCHÉM ELF SA) 14 January 1998 (1998-01-14) the whole document	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2000

Date of mailing of the international search report

25/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00123

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 819 671 A (ATOCHM ELF SA) 21 January 1998 (1998-01-21) claims -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/00123

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 250325	A	23-12-1987	US 4745214 A	17-05-1988
			AT 72228 T	15-02-1992
			DE 3776423 A	12-03-1992
			GR 3004454 T	31-03-1993
			JP 2547381 B	23-10-1996
			JP 63005064 A	11-01-1988
WO 8907588	A	24-08-1989	FR 2627181 A	18-08-1989
			AT 75724 T	15-05-1992
			CA 1333614 A	20-12-1994
			EP 0329512 A	23-08-1989
			GR 3005346 T	24-05-1993
			JP 2776597 B	16-07-1998
			JP 3502448 T	06-06-1991
			US 5260480 A	09-11-1993
EP 0329512	A	23-08-1989	FR 2627181 A	18-08-1989
			AT 75724 T	15-05-1992
			CA 1333614 A	20-12-1994
			WO 8907588 A	24-08-1989
			GR 3005346 T	24-05-1993
			JP 2776597 B	16-07-1998
			JP 3502448 T	06-06-1991
			US 5260480 A	09-11-1993
EP 0818437	A	14-01-1998	FR 2750697 A	09-01-1998
			AU 2847397 A	15-01-1998
			CA 2209764 A	08-01-1998
			CN 1176961 A	25-03-1998
			CZ 9702139 A	13-05-1998
			JP 2945355 B	06-09-1999
			JP 10067720 A	10-03-1998
			US 5919974 A	06-07-1999
EP 0819671	A	21-01-1998	FR 2750696 A	09-01-1998
			AU 2847497 A	15-01-1998
			CA 2209769 A	08-01-1998
			CN 1174188 A	25-02-1998
			CZ 9702140 A	13-05-1998
			JP 2945356 B	06-09-1999
			JP 10067721 A	10-03-1998
			US 5912383 A	15-06-1999



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 00/00123

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07C213/08 C07C219/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 250 325 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 23 décembre 1987 (1987-12-23) cité dans la demande revendications ---	1
A	WO 89 07588 A (NORSOLOR SA) 24 août 1989 (1989-08-24) cité dans la demande revendications ---	1
A	EP 0 329 512 A (NORSOLOR SA) 23 août 1989 (1989-08-23) revendications ---	1
A	EP 0 818 437 A (ATOCHEM ELF SA) 14 janvier 1998 (1998-01-14) le document en entier ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sánchez García, J.M.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No

PCT/FR 00/00123

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 819 671 A (ATOCHEM ELF SA) 21 janvier 1998 (1998-01-21) revendications -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Gen. internationale No

PCT/FR 00/00123

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 250325 A	23-12-1987	US 4745214 A	17-05-1988
		AT 72228 T	15-02-1992
		DE 3776423 A	12-03-1992
		GR 3004454 T	31-03-1993
		JP 2547381 B	23-10-1996
		JP 63005064 A	11-01-1988
WO 8907588 A	24-08-1989	FR 2627181 A	18-08-1989
		AT 75724 T	15-05-1992
		CA 1333614 A	20-12-1994
		EP 0329512 A	23-08-1989
		GR 3005346 T	24-05-1993
		JP 2776597 B	16-07-1998
		JP 3502448 T	06-06-1991
		US 5260480 A	09-11-1993
EP 0329512 A	23-08-1989	FR 2627181 A	18-08-1989
		AT 75724 T	15-05-1992
		CA 1333614 A	20-12-1994
		WO 8907588 A	24-08-1989
		GR 3005346 T	24-05-1993
		JP 2776597 B	16-07-1998
		JP 3502448 T	06-06-1991
		US 5260480 A	09-11-1993
EP 0818437 A	14-01-1998	FR 2750697 A	09-01-1998
		AU 2847397 A	15-01-1998
		CA 2209764 A	08-01-1998
		CN 1176961 A	25-03-1998
		CZ 9702139 A	13-05-1998
		JP 2945355 B	06-09-1999
		JP 10067720 A	10-03-1998
		US 5919974 A	06-07-1999
EP 0819671 A	21-01-1998	FR 2750696 A	09-01-1998
		AU 2847497 A	15-01-1998
		CA 2209769 A	08-01-1998
		CN 1174188 A	25-02-1998
		CZ 9702140 A	13-05-1998
		JP 2945356 B	06-09-1999
		JP 10067721 A	10-03-1998
		US 5912383 A	15-06-1999

